

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(VIGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
25. JANUAR 1954

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Mit 902 492

KLASSE 120 GRUPPE 502

R 914 IVd / 120

Dr. August Hagemann, Duisburg-Meiderich
ist als Erfinder genannt worden

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holten

Verfahren zur Gewinnung synthetischer aliphatischer Alkohole

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 4. Februar 1950 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 27. Dezember 1951

Patenterteilung bekanntgemacht am 10. Dezember 1953

Aliphatische Alkohole, insbesondere solche von höherem Molekulargewicht, sind wertvolle Ausgangsstoffe für zahlreiche Zweige der organisch-chemischen Industrie, wo sie beispielsweise zur Herstellung von Lösungsmitteln, Weichmachern, Kunstharzen, Waschmitteln und pharmazeutischen Produkten herangezogen werden. Bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung entstehen unter bestimmten Voraussetzungen derartige Alkohole in lückenloser Folge von den niedrigsten bis zu den höchsten Molekülgroßen. Mit speziellen Eisenkatalysatoren und zweckmäßigen Synthesebedingungen läßt sich die Ausbeute an sauerstoffhaltigen Produkten hierbei derart steigern, daß etwa 50 % Alkohole in den Primärprodukten der Kohlenoxydhydrierung enthalten sind. Hierzu kommen noch Aldehyde, Ketone, Ester und ähnliche Sauerstoffverbindungen. Gleichzeitig entstehen gewisse Mengen von Kohlenwasserstoffen, insbesondere

von Olefinen. Die Abtrennung und Reindarstellung der auf diese Weise erzeugten aliphatischen Alkohole wird durch die Vielzahl der organischen Verbindungen sehr erschwert. Außerdem weisen die aus den Reaktionsprodukten isolierten Alkohole stets einen mehr oder weniger starken unangenehmen Geruch auf, wodurch die Weiterverarbeitung auf verschiedene Fertigprodukte sehr kompliziert, teilweise sogar völlig unmöglich gemacht wird.

Es wurde gefunden, daß man diese Schwierigkeiten vermeiden und synthetische Alkohole mit guter Ausbeute in hoher Reinheit gewinnen kann, wenn die Alkoholsynthese in drei Abschnitten derart ausgeführt wird, daß man zunächst Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltende Gasgemische mit Eisenkatalysatoren zu Produkten umsetzt, die sauerstoffhaltige Verbindungen, vorwiegend Alkohole, und ungesättigte Kohlenwasserstoffe in möglichst großen Mengen enthalten,

- darauf an die olefinischen Kohlenwasserstoffe der Syntheseprodukte unter Verwendung von Kobaltverbindungen, vorzugsweise von wäßrigen Kobaltsulfatlösungen, unter erhöhtem Druck bei 120 bis 220° 65
 5 Kohlenoxyd und Wasserstoff anlagert und schließlich die hierbei entstandenen Reaktionsprodukte katalytisch mit Wasserstoff reduziert.
- Die drei Abschnitte, aus denen sich das erfundungsgemäße Verfahren zusammensetzt, können jeder für sich in mehreren Stufen ausgeführt werden. Die als Ausgangsreaktion verwendete katalytische Kohlenoxydhydrierung kann beispielsweise in zwei bis drei Synthesestufen verlaufen. Aus den Produkten der einzelnen Synthesestufen werden hierbei die normalgasförmigen Verbindungen und die gebildete Kohlensäure soweit wie möglich entfernt, bevor man mit den Restgasen in die nächste Stufe übergeht. Die Absorption der gasförmigen Verbindungen erfolgt beispielsweise durch eine Ölwasche, während die Kohlensäure sich durch eine Druckwasserwäsche entfernen läßt.
- Es war nun höchst überraschend, daß die katalytische Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an olefinische Kohlenwasserstoffe, die technisch bisher nur mit möglichst weitgehend von sauerstoffhaltigen Verbindungen befreiten Olefingemischen durchgeführt wird, sich bei Verwendung von wäßrigen Kobaltsalzlösungen als Katalysator ohne Schwierigkeit und ohne Störung durchführen läßt. Die als Katalysator dienende Kobaltsalzlösung wird durch anorganische oder organische Säuren bis zu einem pH-Wert von 1 bis 6 angesäuert. Hierzu ist die Anwesenheit der organischen Monocarbonsäuren in den Reaktionsprodukten des ersten Verfahrensabschnittes außerordentlich erwünscht, während sie bei der Weiterverarbeitung von Primärprodukten der Kohlenoxydhydrierung in fast allen Fällen größere Schwierigkeiten bereiten.
- Es ist vorteilhaft, wenn man aus den zur Verarbeitung kommenden Produkten der katalytischen Kohlenoxydhydrierung die wäßrigen Anteile vorher trennt, da sie im zweiten Verfahrensabschnitt, d. h. bei der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff benutzte Katalysatorlösung stark verdünnt würde. Aus diesen wäßrigen Produkten können durch Destillation die vorhandenen Kohlenstoffverbindungen abgetrennt werden, die weitgehend aus Alkoholen und sonstigen sauerstoffhaltigen Verbindungen bestehen, um sie mit den übrigen Kohlenoxydhydrierungsprodukten vereinigt der katalytischen Wasserstoffanlagerung, d. h. dem zweiten Verfahrensabschnitt zu unterwerfen. An der gleichen Stelle des Gesamtverfahrens lassen sich auch die Kohlenwasserstoffe einsetzen, die durch Ölwasche aus den Kohlenoxydhydrierungsprodukten entfernt wurden.
- Die Reduktion der im zweiten Verfahrensabschnitt durch katalytische Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff entstandenen Reaktionsprodukte wird zweckmäßig zweistufig durchgeführt. In der ersten Reaktionsstufe werden die vorhandenen Aldehyde, Ketone, Oxyaldehyde und ähnliche Sauerstoffverbindungen in Gegenwart von Nickel- und bzw. oder Kobaltkatalysatoren zu Alkoholen reduziert. Hierbei arbeitet man am besten mit fest angeordneten

reduzierten Kobaltkatalysatoren, auf denen sich gleichzeitig auch die geringen Mengen des im zweiten Verfahrensabschnitt bei der katalytischen Wassergasanlagerung gelösten Kobalts metallisch niederschlagen. Die Arbeitstemperatur für die erste Reduktionsstufe beläuft sich auf 180 bis 200°.

Die zweite Reduktionsstufe muß die im Reaktionsgemisch vorhandenen Ester in Alkohole überführen. Hierfür benutzt man oxydatische Katalysatoren, beispielsweise Kupfer-Chrom-Katalysatoren bei Temperaturen von 200 bis 250° mit einem Wasserstoffdruck von 150 bis 250 kg/qcm. Bei Einhaltung dieser Reduktionsbedingungen werden die vorhandenen Alkohole nicht verändert, sondern nur die unerwünschten Ester in Alkohole umgewandelt.

Nach der Reduktion der im zweiten Verfahrensabschnitt erhaltenen Reaktionsmischung, d. h. nach Beendigung des dritten Verfahrensabschnittes, liegt ein Gemisch vor, das praktisch nur noch aus aliphatischen Alkoholen und gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht. Hieraus lassen sich die aliphatischen Alkohole ohne technische Schwierigkeit in großer Reinheit 83 und völlig frei von Fremdgeruch isolieren. Hierzu kann man verschiedene an sich bekannte Verfahren benutzen, z. B. azeotrope Destillationen, selektive Extraktionsverfahren, Veresterungsmethoden z. B. mit Hilfe von Borsäure, oder fraktionierte Absorptionsmethoden, z. B. mit aktiver Kieselsäure oder mit Aluminiumoxyd.

Wenn man das Alkohol-Kohlenwasserstoff-Gemisch destillativ aufarbeitet, ist es häufig zweckmäßig, die oberhalb von 340° siedenden Produkte abzuschneiden, um sie durch restlose Hydrierung völlig in Paraffinkohlenwasserstoffe überzuführen. Aus diesen Hydrierprodukten können durch Extraktion, Destillation oder Schwitzprozesse handelsübliche Paraffinsorten, z. B. Tafelparaffin oder hochschmelzendes Hartparaffin, gewonnen werden. Statt dessen kann man aber auch die oberhalb von 340° siedenden Anteile ohne vorherige Hydrierung durch Oxydation z. B. mit nitrosen Gasen oder durch Alkalischmelze in wertvolle Spezialwachse überführen.

Beispiel

Mit speziellen Eisenkatalysatoren, die bevorzugt sauerstoffhaltige Syntheseprodukte bilden, wurde ein 110
 40 Raumteile Kohlenoxyd und 50 Raumteile Wasserstoff neben 10 Raumteilen inertem Gasen enthaltendes Wassergas bei 198° und 30 kg/qcm umgesetzt. Die Gasbelastung belief sich hierbei auf stündlich 100 Raumteile Gas je Raumteil Katalysator, wobei 115 ein Kreislaufverhältnis von annähernd 1 Raumteil Frischgas zu 2 Raumteilen Rücklaufgas in zweistufiger Arbeitsweise Anwendung fand. In jeder Stufe wurde ein Umsatz von annähernd 60 % CO + H₂ erreicht, was einem Gesamtumsatz von 84 % CO + H₂ entsprach. Nach der ersten Synthesestufe wurden die gasförmigen Kohlenwasserstoffe durch eine Ölwasche herausgenommen und außerdem die in den Restgasen vorhandene Kohlensäure bis auf etwa 10 Volumenprozent CO₂ der ursprünglich vorhandenen Menge 125 ausgewaschen.

Von den in beiden Stufen entstandenen flüssigen Produkten wurde die wässrige Phase beim Durchgang durch einen Absetzbehälter getrennt. Das nicht-wässrige Produkt enthielt etwa 60 % sauerstoffhaltige

5 Verbindungen. Hiermit wurden die aus der Ölwasche abdestillierten Produkte vereinigt, die neben überwiegend olefinischen C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen auch sauerstoffhaltige Verbindungen enthielten. Außerdem wurden die aus der wässrigen Synthesephase 10 durch Destillation abgetrennten Kohlenwasserstoffverbindungen zugesetzt. Danach besaß das Gemisch folgende Kennzahlen:

15	Jodzahl	38
	Neutralisationszahl	20
	Esterzahl	25
	Hydroxylzahl	153
	Carbonylzahl	27

Der Siedebeginn dieses Produktes lag bei 56°. Bis 20 320° destillierten 90 % desselben über.

Von der auf diese Weise erhaltenen Mischung verührte man 5000 ccm mit 500 ccm einer Kobaltsulfatlösung, die pro Liter 350 g Kobaltsulfat-Heptahydrat enthielt. Der Ansatz wurde darauf in ein aus Chrom-Nickel-25 Stahl bestehendes Reaktionsgefäß von 10 000 ccm Nutzinhalt eingefüllt. Unter dauerndem Rühren wurde die Temperatur auf 140° gebracht und bis zu einem Enddruck von 190 kg/qcm Wassergas aufgedrückt. Nach einer Behandlungszeit von 50 Minuten 30 war die Gasaufnahme beendet. Darauf trennte man die Katalysatorlösung als untere Schicht ab und setzte 100 g eines reduzierten Kobaltkatalysators zu. Hiermit wurde bei 180 bis 190° und 150 kg/qcm das Reaktionsgemisch so lange mit Wasserstoff behandelt, bis keine Gasaufnahme mehr eintrat. Nach einer Reaktionsdauer von annähernd 20 Minuten wurde vom Katalysator getrennt. Das Reaktionsgemisch 35 besaß dann folgende Kennzahlen:

40	Jodzahl	0
	Hydroxylzahl	235
	Carbonylzahl	5
	Esterzahl	31

In einer zweiten Hydrierstufe wurde dieses Produkt 45 bei 250° und 200 bis 250 kg/qcm mit einem oxydischen Kupfer-Chrom-Katalysator nochmals mit Wasserstoff behandelt. Hierbei verschwand die Esterzahl fast vollständig, während die Säurezahl auf weniger als 1 abnahm. Die Hydroxylzahl erfuhr eine weitere 50 Steigerung um 60 Einheiten, weil durch die zweite Wasserstoffbehandlung die im Reaktionsgemisch noch vorhandenen Ester völlig in Alkohole übergingen.

Das nach der zweiten Hydrierstufe verbleibende Reaktionsgemisch wurde durch Destillation von den oberhalb 380° siedenden Bestandteilen getrennt. Die unterhalb von 380° siedenden Produkte enthielten annähernd 85 % aliphatische Alkohole.

Nach entsprechender Fraktionierung des Reaktionsgemisches stellte man fest, daß die zwischen 30 bis 110° siedende Fraktion annähernd 90 % Alkohole enthielt, in der zwischen 110 bis 220° siedenden Fraktion waren 95 % aliphatische Alkohole vorhanden, das zwischen 220 bis 320° siedende Produkt enthielt

85 bis 90 % Alkohole und das zwischen 320 bis 380° siedende Produkt enthielt 60 bis 65 % aliphatische 65 Alkohole.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Gewinnung synthetischer aliphatischer Alkohole, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltende Gasgemische mit Eisenkatalysatoren in bekannter Weise zu Produkten umgesetzt werden, die sauerstoffhaltige Verbindungen, vorwiegend Alkohole, und ungesättigte Kohlenwasserstoffe in möglichst großen Mengen enthalten, darauf an die olefinischen Kohlenwasserstoffe der Syntheseprodukte unter Verwendung von Kobaltverbindungen, vorzugsweise von wässrigen Kobaltsulfatlösungen, unter erhöhtem Druck bei 120 bis 220° Kohlenoxyd und Wasserstoff angelagert und schließlich die hierbei entstandenen Reaktionsprodukte katalytisch mit Wasserstoff reduziert werden. 70

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die den ersten Verfahrenabschnitt bildende Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Eisenkatalysatoren zur Erreichung einer maximalen Primärausbeute an sauerstoffhaltigen Produkten in zwei oder mehreren Stufen, gegebenenfalls unter Gaskreislaufführung erfolgt, wobei nach den einzelnen Stufen die entstehenden normalgasförmigen Kohlenwasserstoffe und die gebildete Kohlensäure aus den jeweiligen Restgasen abgetrennt werden können. 80

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß von den im ersten Verfahrenabschnitt entstandenen Reaktionsprodukten die wässrige Schicht durch Dekantierung abgetrennt, die darin enthaltenen Kohlenstoffverbindungen in geeigneter Weise, z. B. destillativ, isoliert und mit den Produkten des ersten Verfahrensabschnittes vereinigt werden, denen man auch die aus einer Ölwasche der gasförmigen Syntheseprodukte entstammenden Kohlenstoffverbindungen zuführt, worauf sämtliche Verbindungen dem zweiten Verfahrenabschnitt zugeführt werden. 90

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die dem zweiten Verfahrenabschnitt, d. h. der katalytischen Formulierung, nachgeschaltete Reduktion der Reaktionsprodukte zweistufig ausgeführt wird, wobei in der ersten Stufe vorhandene Aldehyde, Ketone, Oxyaldehyde und ähnliche Verbindungen mit Nickel- und bzw. oder Kobaltkatalysatoren bei 130 bis 200° und 100 bis 200 kg/qcm mit Wasserstoff behandelt 110 werden, worauf in einer zweiten Stufe mit oxydischen Katalysatoren, beispielsweise Kupfer-Chrom-Katalysatoren, die vorhandenen Esterverbindungen bei Temperaturen von 200 bis 250° und 200 bis 250 kg/qcm zu Alkoholen reduziert werden. 115

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß aus den nach der Reduktion der Ester erhaltenen Reaktionsprodukten durch azeotrope Destillation, durch Extraktion, durch Umwandlung in andere Verbindungen, z. B. mit Borsäure, oder durch fraktio-

nierte Adsorption, z. B. mit aktiver Kieselsäure oder mit Aluminiumoxyd, die entstandenen Alkohole isoliert und fraktioniert aufgeteilt werden.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die oberhalb von 340 bis 380° siedenden Produkte des Verfahrens vor der Alkoholabtrennung abgeschnitten und

durch Hydrierung in hochmolekulare Paraffinkohlenwasserstoffe übergeführt werden.

Angezogene Druckschriften:
Reppé, Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds, 1949, S. 115;
Angewandte Chemie, 1948, Ausgabe B, S. 225 ff.

Example

With special iron catalysts preferably forming oxygenous synthesis products a water gas containing 40 parts by volume of carbon monoxide and 50 parts by volume of hydrogen alongside 10 parts by volume of inert gases was reacted at 198° and 30 kg/cm². The hourly gas load was 100 parts by volume of gas per part by volume of catalyst, a recycle ratio of approx. 1 part by volume of make-up gas to 2 parts by volume of reflux gas being applied in a two-stage procedure. In each stage a conversion of approx. 60% CO + H₂ was obtained, corresponding to a total conversion of 84% CO + H₂. After the first synthesis stage, gaseous hydrocarbons were extracted by oil washing and furthermore the carbonic acid present in the residual gases was washed out except for about 10 volume percent CO₂ of the quantity originally present.

From the liquid products resulting in both stages the aqueous phase was separated during passage through a settling tank. The nonaqueous product contained about 60% oxygenous compounds. The products distilled off from the oil washing, which contained not only mainly olefinic C₃ and C₄ hydrocarbons but also oxygenous compounds, were united therewith. Furthermore, the hydrocarbon compounds separated from the aqueous synthesis phase by distillation were added. The mixture then had the following characteristic values:

Iodine value	38
Neutralization value	20
Ester value	25
Hydroxyl value	153
Carbonyl value	27

The onset of boiling of this product was at 56°. Up to 320° 90% thereof distilled over.

5000 cm³ of the thus obtained mixture was stirred with 500 cm³ of a cobalt sulfate solution containing 350 g per liter of cobalt sulfate heptahydrate. The preparation was then fed into a chrome nickel steel reaction vessel with a useful capacity of 10000 cm³. The temperature was brought to 140° with continuous stirring, and water gas pressed on up to a final pressure of 190 kg/cm². After a treatment time of 30 minutes the gas absorption was over. The catalyst solution was now separated as

the bottom layer and 100 g of a reduced cobalt catalyst added. The reaction mixture
was treated

with hydrogen therewith at 180 to 190° and 150 kg/cm² until there was no more gas absorption. After a reaction period of approx. 20 minutes catalyst was separated. The reaction mixture then had the following characteristic values:

Iodine value	0
Hydroxyl value	235
Carbonyl value	5
Ester value	31

In a second hydrogenating stage this product was treated with hydrogen again at 250° and 200 to 250 kg/cm² with an oxidic copper-chromium catalyst. The ester value disappeared almost completely while the acid value decreased to less than 1. The hydroxyl value was increased further by 60 units because the second hydrogen treatment caused the esters still present in the reaction mixture to change fully to alcohols.

The reaction mixture remaining after the second hydrogenating stage was separated by distillation from the components boiling above 380°. The products boiling below 380° contained approx. 85% aliphatic alcohols.

After corresponding fractionation of the reaction mixture it was ascertained that the fraction boiling between 30 and 110° contained approx. 90% alcohols, the fraction boiling between 110 and 220° contained 95% aliphatic alcohols, the fraction boiling between 220 and 320° contained 85 to 90% alcohols, and the fraction boiling between 320 and 380° contained 60 to 65% aliphatic alcohols.

Claim 1: A method for obtaining synthetic aliphatic alcohols, characterized in that gas mixtures containing carbon monoxide and hydrogen are first converted with iron catalysts in known fashion into products containing oxygenous compounds, predominantly alcohols, and unsaturated hydrocarbons in preferably large quantities, carbon monoxide and hydrogen are thereupon added to the olefinic hydrocarbons of the synthesis products using cobalt compounds, preferably aqueous cobalt sulfate solutions, at elevated pressure at 120 to 220°; and finally the resulting reaction products are reduced catalytically with hydrogen.